

10/553109

Express Mail Label No.

Dated: _____

10/12 Rec'd PCT/PTO 12 OCT 2005

Docket No.: 20241/0203479-US0 (PATENT)

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of:
Nobuo Kimura et al.

Application No.: Not Yet Assigned Confirmation No.: Not Yet Known

Filed: Concurrently Herewith Art Unit: Not Yet Known

For: **METHOD FOR PRODUCING ORGANIC
THIN FILM** Examiner: Not Yet Assigned

AFFIRMATION OF PRIORITY CLAIM

Mail Stop PCT
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

Applicants hereby claim priority under 35 U.S.C. 119 based on the following prior foreign applications filed in the following foreign country on the dates indicated:

Country	Application No.	Date
Japan	2003-109835	April 15, 2003
Japan	2003-109719	April 15, 2003
Japan	2003-321893	September 12, 2003
Japan	2003-323173	September 16, 2003
Japan	2004-058778	March 3, 2004
Japan	2004-108732	April 1, 2004

10/553109

Application No.: Not Yet Known

2

Docket No.: 20241/0203479-US0

JC20 Rec'd PCT/PTO 12 OCT 2005

Certified copies of the aforesaid Japanese Patent Applications were received by the International Bureau on June 10, 2004 during the pendency of International Application No. PCT/JP2004/005285. A copy of Form PCT/IB/304 is enclosed.

Dated: October 12, 2005

Respectfully submitted,

By  Chris T. Mizumoto
(53,970)

Registration No.: 42,899
DARBY & DARBY P.C.
New York, New York 10150-5257
(212) 527-7700/(212) 753-6237 (Fax)
Attorneys/Agents For Applicants

日本特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

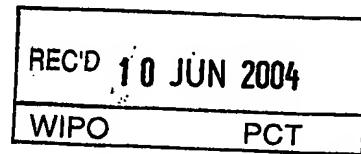
14. 4. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 4月15日

出願番号
Application Number: 特願2003-109719
[ST. 10/C]: [JP2003-109719]



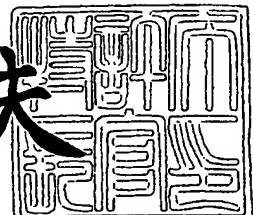
出願人
Applicant(s): 日本曹達株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 5月27日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 03P00020
【あて先】 特許庁長官殿
【発明者】
【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達株式会社
高機能材料研究所内
【氏名】 木村 信夫
【発明者】
【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達株式会社
高機能材料研究所内
【氏名】 藤田 佳孝
【発明者】
【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達株式会社
高機能材料研究所内
【氏名】 中本 憲史
【特許出願人】
【識別番号】 000004307
【氏名又は名称】 日本曹達株式会社
【代理人】
【識別番号】 100113860
【弁理士】
【氏名又は名称】 松橋 泰典
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 005256
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0303064

特願 2003-109719

ページ： 2/E

【プルーフの要否】 要

出証特 2004-3044992

【書類名】 明細書

【発明の名称】 化学吸着膜製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 活性水素を含む基材の表面上への化学吸着膜製造方法において、少なくとも 1 以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤、及び金属系界面活性剤の加水分解性基を活性化させる触媒を含む有機溶媒溶液に、該基板を接触させる工程を含み、該有機溶媒溶液中の水分量を所定量以上に保持し、同一溶液を用いて該工程を 2 回以上繰り返すことを特徴とする化学吸着膜製造方法。

【請求項 2】 同一溶液を用いて該工程を 2 回以上繰り返すことが、同一溶液を用いて、2 以上の該基板に対して該工程を行なうことであることを特徴とする請求項 1 に記載の化学吸着膜製造方法。

【請求項 3】 該基板を接触させる工程が、該基板を該有機溶媒溶液中に浸漬させる工程であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の化学吸着膜製造方法。

【請求項 4】 該基板を接触させる工程の後、該基板を洗浄する工程を設けることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の化学吸着膜製造方法。

【請求項 5】 該基板を接触させる工程の後、該基板を加熱する工程を設けることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の化学吸着膜製造方法。

【請求項 6】 水分量を所定量以上に保持する手段が、有機溶媒溶液に接触して水層を設けることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の化学吸着膜製造方法。

【請求項 7】 水分量を所定量以上に保持する手段が、該有機溶媒溶液中に、保水することができる物質に水分を含ませた状態で共存させておくことを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の化学吸着膜製造方法。

【請求項 8】 保水することができる物質が、ガラス纖維フィルターであることを特徴とする請求項 7 に記載の化学吸着膜製造方法。

【請求項 9】 水分量を所定量以上に保持する手段が、該有機溶媒溶液中に、水分を含む気体を吹き込む手段であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の化学吸着膜製造方法。

【請求項10】 所定量が、50 ppmであることを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の化学吸着膜製造方法。

【請求項11】 所定量以上の水分量が50～1000 ppmの範囲であることを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の化学吸着膜製造方法。

【請求項12】 所定量以上の水分量が、一部採取した該溶液をカールフィッシャー法で測定した値であることを特徴とする請求項1～11のいずれかに記載の化学吸着膜製造方法。

【請求項13】 有機溶媒が、炭化水素系溶媒であることを特徴とする請求項1～12のいずれかに記載の化学吸着膜製造方法。

【請求項14】 金属系界面活性剤の加水分解性基を活性化させる触媒が、金属酸化物、金属アルコキシド部分加水分解生成物、シラノール縮合触媒、及び酸触媒からなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の化学吸着膜製造方法。

【請求項15】 金属アルコキシドの部分加水分解生成物が、有機溶媒中、酸、塩基、及び／または分散安定化剤の非存在下、凝集せずに安定に分散している性質を有することを特徴とする請求項14記載の化学吸着膜製造方法。

【請求項16】 金属アルコキシドの部分加水分解生成物が、有機溶媒中、酸、塩基、及び／または分散安定化剤の非存在下、金属アルコキシドに対し0.5～2.0倍モル未満の水を用い、-100～20℃で加水分解して得られた生成物であることを特徴とする請求項14または15に記載の化学吸着膜製造方法。

【請求項17】 金属酸化物または金属アルコキシド部分加水分解生成物中の金属が、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、ケイ素、ゲルマニウム、インジウム、スズ、タンタル、亜鉛、タングステン、鉛からなる群から選ばれる1種以上であることを特徴とする請求項14～16のいずれかに記載の化学吸着膜製造方法。

【請求項18】 化学吸着膜が、前記基材表面に金属一酸素結合を介して共有結合した化学吸着膜であることを特徴とする請求項1～17のいずれかに記載の化学吸着膜製造方法。

【請求項 19】 化学吸着膜が、単分子膜であることを特徴とする請求項 1～18 のいずれかに記載の化学吸着膜製造方法。

【請求項 20】 少なくとも 1 以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤が、式 (I)

【化1】



(式中、 R^1 は、 1 値炭化水素基、 置換基を有する 1 値炭化水素基、 1 値ハロゲン化炭化水素基、 連結基を含む 1 値炭化水素基、 または、 連結基を含む 1 値ハロゲン化炭化水素基を表し、 M は、 ケイ素原子、 ゲルマニウム原子、 スズ原子、 チタン原子、 及びジルコニウム原子からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の金属原子を表し、 X は、 加水分解性基を表し、 n は、 $1 \sim (m-1)$ のいずれかの整数を表し、 m は M の原子価を表し、 n が 2 以上の場合、 R^1 は、 同一または相異なっていてもよく、 $(m-n)$ が 2 以上の場合、 X は、 同一または相異なっていてもよい。) で表される化合物であることを特徴とする請求項 1～19 のいずれかに記載の化学吸着膜製造方法。

【請求項 21】 基材が、 金属、 セラミックス、 ガラス、 プラスチック、 紙、 繊維及び皮革から選ばれる少なくとも一つである請求項 1～20 のいずれかに記載の化学吸着膜製造方法。

【請求項 22】 有機溶媒中、 少なくとも 1 以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤を、 金属酸化物、 または金属アルコキシド部分加水分解生成物と水で処理した溶液を、 溶液中の水分量を所定量以上に保持する手段とともに、 容器詰めすることを特徴とする活性水素を含む基材の表面上への化学吸着膜製造用溶液の保存方法。

【請求項 23】 水分量を所定量以上に保持する手段が、 有機溶媒に接触して水層を設けることを特徴とする請求項 22 に記載の保存方法。

【請求項 24】 水分量を所定量以上に保持する手段が、 該有機溶媒溶液中に、 保水することができる物質に水分を含ませた状態で共存させておくことであることを特徴とする請求項 22 に記載の保存方法。

【請求項25】 保水することができる物質が、ガラス纖維フィルターであることを特徴とする請求項24に記載の保存方法。

【請求項26】 所定量が、50 ppmであることを特徴とする請求項22～25のいずれかに記載の保存方法。

【請求項27】 所定量以上の水分量が50～1000 ppmの範囲であることを特徴とする請求項22～26のいずれかに記載の保存方法。

【請求項28】 所定量以上の水分量が、一部採取した該溶液をカールフィッシャー法で測定した値であることを特徴とする請求項22～27のいずれかに記載の保存方法。

【請求項29】 有機溶媒が、炭化水素系溶媒であることを特徴とする請求項22～28のいずれかに記載の保存方法。

【請求項30】 金属アルコキシドの部分加水分解生成物が、有機溶媒中、酸、塩基、及び／または分散安定化剤の非存在下、凝集せずに安定に分散している性質を有することを特徴とする請求項22～29のいずれかに記載の保存方法。

【請求項31】 金属アルコキシドの部分加水分解生成物が、有機溶媒中、酸、塩基、及び／または分散安定化剤の非存在下、金属アルコキシドに対し0.5～2.0倍モル未満の水を用い、-100～20℃で加水分解して得られた生成物であることを特徴とする請求項22～30のいずれかに記載の保存方法。

【請求項32】 金属酸化物または金属アルコキシド部分加水分解生成物中の金属が、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、ケイ素、ゲルマニウム、インジウム、スズ、タンタル、亜鉛、タングステン、鉛からなる群から選ばれる1種以上であることを特徴とする請求項22～31のいずれかに記載の保存方法。

【請求項33】 化学吸着膜が、前記基材表面に金属一酸素結合を介して共有結合した化学吸着膜であることを特徴とする請求項22～32のいずれかに記載の保存方法。

【請求項34】 化学吸着膜が、単分子膜であることを特徴とする請求項22～33のいずれかに記載の保存方法。

【請求項35】 少なくとも1以上の加水分解性基を有する金属系界面活性

剤が、式（I）

【化2】



(式中、R¹は、1価炭化水素基、置換基を有する1価炭化水素基、1価ハロゲン化炭化水素基、連結基を含む1価炭化水素基、または、連結基を含む1価ハロゲン化炭化水素基を表し、Mは、ケイ素原子、ゲルマニウム原子、スズ原子、チタン原子、及びジルコニウム原子からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属原子を表し、Xは、加水分解性基を表し、nは、1～(m-1)のいずれかの整数を表し、mはMの原子価を表し、nが2以上の場合、R¹は、同一または相異なっていてもよく、(m-n)が2以上の場合、Xは、同一または相異なっていてもよい。)で表される化合物であることを特徴とする請求項22～34のいずれかに記載の保存方法。

【請求項36】 基材が、金属、セラミックス、ガラス、プラスチック、紙、繊維及び皮革から選ばれる少なくとも一つである請求項22～35のいずれかに記載の保存方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、活性水素を含む基材の表面に金属一酸素結合を介して化学吸着膜を形成する製造方法およびその化学吸着膜製造用溶液の保存方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

活性水素を含む基材の表面に化学吸着膜を形成する方法として、例えば、少なくともアルコキシラン系界面活性剤と、活性水素を含まない非水系溶媒と、シラノール縮合触媒を含む混合溶液を、前記基材表面に接触させて、前記基材表面にシロキサン結合を介して共有結合した化学吸着膜を形成することを特徴とする化学吸着膜の製造方法が知られている。（特許文献1を参照）

【0003】

【特許文献1】

特開平8-337654号公報

【0004】**【発明が解決しようとする課題】**

しかし、上記方法を用いたとしても、成膜に時間がかかったり、膜中にシラノール縮合触媒が残存するという問題があった。残存したまま化学吸着を行わせると、それらの触媒が、吸着を阻害し、緻密な単分子膜ができないという問題があった。特に、電気デバイス等の設計における微細なパターニングにおいては、上記不純物がなるべく少なく、緻密な単分子膜の安定な供給が要求されている。

本発明は、すばやく成膜でき、しかも不純物の少なく、緻密な化学吸着膜を安定に複数回、連続に形成することのできる製造方法、及び該溶液の保存方法を提供することを目的とする。

【0005】**【課題を解決するための手段】**

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、少なくとも1以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤、及び特定の金属系界面活性剤の加水分解性基を活性化させる触媒を含む有機溶媒溶液中の水分量を所定量以上に保持することにより、化学吸着膜を同一溶液を用いて2回以上繰り返し安定にしかも速やかに形成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】

すなわち、本発明は、

(1) 活性水素を含む基材の表面上への化学吸着膜製造方法において、少なくとも1以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤、及び金属系界面活性剤の加水分解性基を活性化させる触媒を含む有機溶媒溶液に、該基板を接触させる工程を含み、該有機溶媒溶液中の水分量を所定量以上に保持し、同一溶液を用いて該工程を2回以上繰り返すことを特徴とする化学吸着膜製造方法に関し、

(2) 同一溶液を用いて該工程を2回以上繰り返すことが、同一溶液を用いて、2以上の該基板に対して該工程を行なうことであることを特徴とする(1)に記載の化学吸着膜製造方法、

(3) 該基板を接触させる工程が、該基板を該有機溶媒溶液中に浸漬させる工程であることを特徴とする(1)または(2)に記載の化学吸着膜製造方法、

(4) 該基板を接触させる工程の後、該基板を洗浄する工程を設けることを特徴とする(1)～(3)に記載の化学吸着膜製造方法、

(5) 該基板を接触させる工程の後、該基板を加熱する工程を設けることを特徴とする(1)～(4)のいずれかに記載の化学吸着膜製造方法、

(6) 水分量を所定量以上に保持する手段が、有機溶媒溶液に接触して水層を設けることを特徴とする(1)～(5)のいずれかに記載の化学吸着膜製造方法、

(7) 水分量を所定量以上に保持する手段が、該有機溶媒溶液中に、保水することができる物質に水分を含ませた状態で共存させておくことを特徴とする(1)～(5)のいずれかに記載の化学吸着膜製造方法、

(8) 保水することができる物質が、ガラス纖維フィルターであることを特徴とする(7)に記載の化学吸着膜製造方法、

(9) 水分量を所定量以上に保持する手段が、該有機溶媒溶液中に、水分を含む気体を吹き込む手段であることを特徴とする(1)～(5)のいずれかに記載の化学吸着膜製造方法、

(10) 所定量が、50 ppmであることを特徴とする(1)～(9)のいずれかに記載の化学吸着膜製造方法、

(11) 所定量以上の水分量が50～1000 ppmの範囲であることを特徴とする(1)～(10)のいずれかに記載の化学吸着膜製造方法、

(12) 所定量以上の水分量が、一部採取した該溶液をカールフィッシャー法で測定した値であることを特徴とする(1)～(11)のいずれかに記載の化学吸着膜製造方法、

(13) 有機溶媒が、炭化水素系溶媒であることを特徴とする(1)～(12)のいずれかに記載の化学吸着膜製造方法、

(14) 金属系界面活性剤の加水分解性基を活性化させる触媒が、金属酸化物、金属アルコキシド部分加水分解生成物、シラノール縮合触媒、及び酸触媒からなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする(1)～(3)のいずれかに記載の化学吸着膜製造方法、

(15) 金属アルコキシドの部分加水分解生成物が、有機溶媒中、酸、塩基、及び／または分散安定化剤の非存在下、凝集せずに安定に分散している性質を有することを特徴とする(14)に記載の化学吸着膜製造方法、

(16) 金属アルコキシドの部分加水分解生成物が、有機溶媒中、酸、塩基、及び／または分散安定化剤の非存在下、金属アルコキシドに対し0.5～2.0倍モル未満の水を用い、-100～20℃で加水分解して得られた生成物であることを特徴とする(14)または(15)に記載の化学吸着膜製造方法、

(17) 金属酸化物または金属アルコキシド部分加水分解生成物中の金属が、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、ケイ素、ゲルマニウム、インジウム、スズ、タンタル、亜鉛、タンクステン、鉛からなる群から選ばれる1種以上であることを特徴とする(14)～(16)のいずれかに記載の化学吸着膜製造方法、

(18) 化学吸着膜が、前記基材表面に金属一酸素結合を介して共有結合した化学吸着膜であることを特徴とする(1)～(17)のいずれかに記載の化学吸着膜製造方法、

(19) 化学吸着膜が、単分子膜であることを特徴とする(1)～(18)のいずれかに記載の化学吸着膜製造方法、

(20) 少なくとも1以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤が、式(I)

【化3】



(式中、R¹は、1価炭化水素基、置換基を有する1価炭化水素基、1価ハロゲン化炭化水素基、連結基を含む1価炭化水素基、または、連結基を含む1価ハロゲン化炭化水素基を表し、Mは、ケイ素原子、ゲルマニウム原子、スズ原子、チタン原子、及びジルコニウム原子からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属原子を表し、Xは、加水分解性基を表し、nは、1～(m-1)のいずれかの整数を表し、mはMの原子価を表し、nが2以上の場合、R¹は、同一または相異なっていてもよく、(m-n)が2以上の場合、Xは、同一または相異なっていてもよい。)で表される化合物であることを特徴とする(1)～(19)のいずれ

かに記載の化学吸着膜製造方法、

(21) 基材が、金属、セラミックス、ガラス、プラスチック、紙、繊維及び皮革から選ばれる少なくとも一つであることを特徴とする(1)～(20)のいずれかに記載の化学吸着膜製造方法に関する。

【0007】

また、

(22) 有機溶媒中、少なくとも1以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤を、金属酸化物、または金属アルコキシド部分加水分解生成物と水で処理した溶液を、溶液中の水分量を所定量以上に保持する手段とともに、容器詰めすることを特徴とする活性水素を含む基材の表面上への化学吸着膜製造用溶液の保存方法に関し、

(23) 水分量を所定量以上に保持する手段が、有機溶媒に接触して水層を設けることを特徴とする(22)に記載の保存方法、

(24) 水分量を所定量以上に保持する手段が、該有機溶媒溶液中に、保水することができる物質に水分を含ませた状態で共存させておくことであることを特徴とする(22)に記載の保存方法、

(25) 保水することができる物質が、ガラス繊維フィルターであることを特徴とする(24)に記載の保存方法、

(26) 所定量が、50ppmであることを特徴とする(22)～(25)のいずれかに記載の保存方法、

(27) 所定量以上の水分量が50～1000ppmの範囲であることを特徴とする(22)～(26)のいずれかに記載の保存方法、

(28) 所定量以上の水分量が、一部採取した該溶液をカールフィッシャー法で測定した値であることを特徴とする(22)～(27)のいずれかに記載の保存方法、

(29) 有機溶媒が、炭化水素系溶媒であることを特徴とする(22)～(28)のいずれかに記載の保存方法、

(30) 金属アルコキシドの部分加水分解生成物が、有機溶媒中、酸、塩基、及び／または分散安定化剤の非存在下、凝集せずに安定に分散している性質を有す

ることを特徴とする（22）～（29）のいずれかに記載の保存方法、

（31）金属アルコキシドの部分加水分解生成物が、有機溶媒中、酸、塩基、及び／または分散安定化剤の非存在下、金属アルコキシドに対し0.5～2.0倍モル未満の水を用い、-100～20℃で加水分解して得られた生成物であることを特徴とする（22）～（30）のいずれかに記載の保存方法、

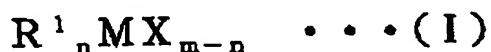
（32）金属酸化物または金属アルコキシド部分加水分解生成物中の金属が、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、ケイ素、ゲルマニウム、インジウム、スズ、タンタル、亜鉛、タンゲステン、鉛からなる群から選ばれる1種以上であることを特徴とする（22）～（31）のいずれかに記載の保存方法、

（33）化学吸着膜が、前記基材表面に金属-酸素結合を介して共有結合した化学吸着膜であることを特徴とする（22）～（32）のいずれかに記載の保存方法、

（34）化学吸着膜が、単分子膜であることを特徴とする（22）～（33）のいずれかに記載の保存方法、

（35）少なくとも1以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤が、式（I）

【化4】



（式中、R¹は、1価炭化水素基、置換基を有する1価炭化水素基、1価ハロゲン化炭化水素基、連結基を含む1価炭化水素基、または、連結基を含む1価ハロゲン化炭化水素基を表し、Mは、ケイ素原子、ゲルマニウム原子、スズ原子、チタン原子、及びジルコニウム原子からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属原子を表し、Xは、加水分解性基を表し、nは、1～(m-1)のいずれかの整数を表し、mはMの原子価を表し、nが2以上の場合、R¹は、同一または相異なっていてもよく、(m-n)が2以上の場合、Xは、同一または相異なっていてもよい。）で表される化合物であることを特徴とする（22）～（34）のいずれかに記載の保存方法、

（36）基材が、金属、セラミックス、ガラス、プラスチック、紙、繊維及び皮

革から選ばれる少なくとも一つであることを特徴とする（22）～（35）のい
ずれかに記載の保存方法に関する。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明に用いられる少なくとも1以上の加水分解性基を有する金属系界面活性
剤としては、加水分解可能な官能基を有し、該官能基を介して基体表面上の活性
水素と反応して結合を形成することができ、該結合を形成し得る親水性部位と、
疎水性部位を同一分子内に有するものであれば、特に制限されないが、具体的に
は、特に式（I）で表される化合物を好ましく例示することができる。

【0009】

式（I）中、R¹は、1価炭化水素基、置換基を有する1価炭化水素基、1価
ハロゲン化炭化水素基、置換基を有する1価ハロゲン化炭化水素基、連結基を含
む1価炭化水素基、または、連結基を含む1価ハロゲン化炭化水素基を表し、n
が2以上の場合には同一、または相異なっていてもよい。

【0010】

R¹が1価炭化水素基である場合、炭素数1～30のアルキル基、炭素数1～
30のアルケニル基、またはアリール基が好ましい。R¹が1価ハロゲン化炭化
水素基である場合、該基とは炭化水素基中の水素原子の1個以上がハロゲン原子
に置換された基をいい、アルキル基中の水素原子の2個以上がハロゲン原子に置
換された基が好ましい。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原
子等が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

【0011】

R¹がフッ素化アルキル基である場合、直鎖構造または分岐構造が好ましく、
分岐構造である場合には、分岐部分が炭素数1～4程度の短鎖である場合が好ま
しい。また、末端炭素原子にフッ素原子が1個以上結合した基が好ましく、特に
末端炭素原子にフッ素原子が3個結合したCF₃基部分を有する基が好ましいが
、末端が、フッ素原子が置換しない炭化水素基で内部の炭素鎖にフッ素原子が置
換した炭素鎖であっても構わない。

【0012】

また、フッ素化アルキル基中のフッ素原子数は、 [(フッ素化アルキル基中のフッ素原子数) / (フッ素化アルキル基に対応する同一炭素数のアルキル基中に存在する水素原子数) × 100] % で表現したときに、 60 % 以上が好ましく、特に 80 % 以上が好ましい。さらに、末端部分にアルキル基の水素原子の全てがフッ素原子に置換されたペルフルオロアルキル部分を有し、金属原子との間に - (CH₂)_h - (h は 1 ~ 6 の整数であり、 2 ~ 4 の整数が好ましい) である基が存在する基が好ましい。該好ましい基の態様は、 R¹ が置換基や連結基を有する 1 価ハロゲン化炭化水素基である場合も同様である。

【0013】

R¹ が置換基を有する 1 価炭化水素基である場合、 1 価炭化水素基の水素原子が置換基に置換された基をいい、 R¹ が置換基を有する 1 価ハロゲン化炭化水素基である場合、 1 価ハロゲン化炭化水素基中の水素原子またはハロゲン原子の一部が置換基に置換された基をいう。これらの基中の置換基としては、カルボキシル基、アミド基、イミド基、エステル基、アルコキシ基または水酸基等が挙げられる。また、これらの基中の置換基の数は 1 ~ 3 個が好ましい。

【0014】

また、 R¹ が連結基を含む 1 価炭化水素基、または、連結基を含む 1 価ハロゲン化炭化水素基である場合、 1 価炭化水素基または 1 価ハロゲン化炭化水素の炭素 - 炭素結合間に連結基を含む基、または、 1 価炭化水素基または 1 価ハロゲン化炭化水素基の金属原子に結合する末端に連結基が結合した基が挙げられる。連結基としては、 -O-、 -S-、 -COO- または -CONR²¹- (R²¹ は水素原子またはアルキル基) 等が好ましい。

【0015】

これらのうち、撥水性、耐久性の観点から、 R¹ として、長鎖アルキル基、フッ素化アルキル基、または連結基を有するフッ素化アルキル基であるのが好ましい。 R¹ がフッ素化アルキル基または連結基を有するフッ素化アルキル基である場合の具体例としては、下記の基を具体的に例示することができる。

【0016】

【化5】

C F₃—
C F₃ C F₂—
(C F₃)₂ C F—
(C F₃)₃ C—
C F₃ (C H₂)₂—
C F₃ (C F₂)₃ (C H₂)₂—
C F₃ (C F₂)₅ (C H₂)₂—
C F₃ (C F₂)₇ (C H₂)₂—
C F₃ (C F₂)₃ (C H₂)₃—
C F₃ (C F₂)₅ (C H₂)₃—
C F₃ (C F₂)₇ (C H₂)₃—
C F₃ (C F₂)₄O (C F₂)₂ (C H₂)₂—
C F₃ (C F₂)₄O (C F₂)₂ (C H₂)₃—
C F₃ (C F₂)₇O (C F₂)₂ (C H₂)₂—
C F₃ (C F₂)₇CONH (C H₂)₂—
C F₃ (C F₂)₇CONH (C H₂)₃—
C F₃ (C F₂)₃O [C F (C F₃) C F (C F₃) O]₂ C F (C F₃) CO—
NH (C H₂)₃—

【0017】

【化6】

$\text{CH}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2-$
 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_2-$
 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_2-$
 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_{10}(\text{CH}_2)_2-$
 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_{11}(\text{CH}_2)_2-$
 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_{12}(\text{CH}_2)_2-$
 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_3-$
 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_3-$
 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_{11}(\text{CH}_2)_3-$
 $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)_2-$
 $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_2-$
 $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CF}_2)_{10}(\text{CH}_2)_2-$
 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_4\text{O}(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2)_2-$
 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3-$
 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3-$
 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3-$
 $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3-$
 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_6\text{CONH}(\text{CH}_2)_3-$
 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_8\text{CONH}(\text{CH}_2)_3-$
 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_3\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}]_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CO}-$
 $\text{NH}(\text{CH}_2)_m-$

【0018】

式(I)中のXは、加水分解性基を表し、具体的には、水酸基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～6のアシリオキシ基、ハロゲン原子、イソシアネート基、シアノ基、アミノ基、またはアミド基等を例示することができ、(m-n)が2以上の場合には同一または相異なっていてもよく、特に、水酸基、置換基を有していてもよい炭素数1～6のアルコキシ基、ハロゲン原子、またはイソシアネート基が好ましい。

【0019】

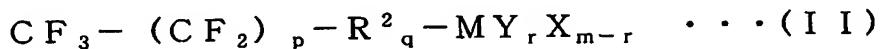
式(I)中のnは、1～(m-1)のいずれかの整数を表し、高密度の化学吸着膜を製造するためには、1であるのが好ましい。Mはケイ素原子、ゲルマニウ

ム原子、スズ原子、チタン原子、及びジルコニウム原子からなる群から選ばれる1種の原子を表し、原料の入手しやすさ、反応性等を考慮するとケイ素原子であるのが好ましい。

【0020】

式(I)で表される化合物中、特に、式(II)

【化7】

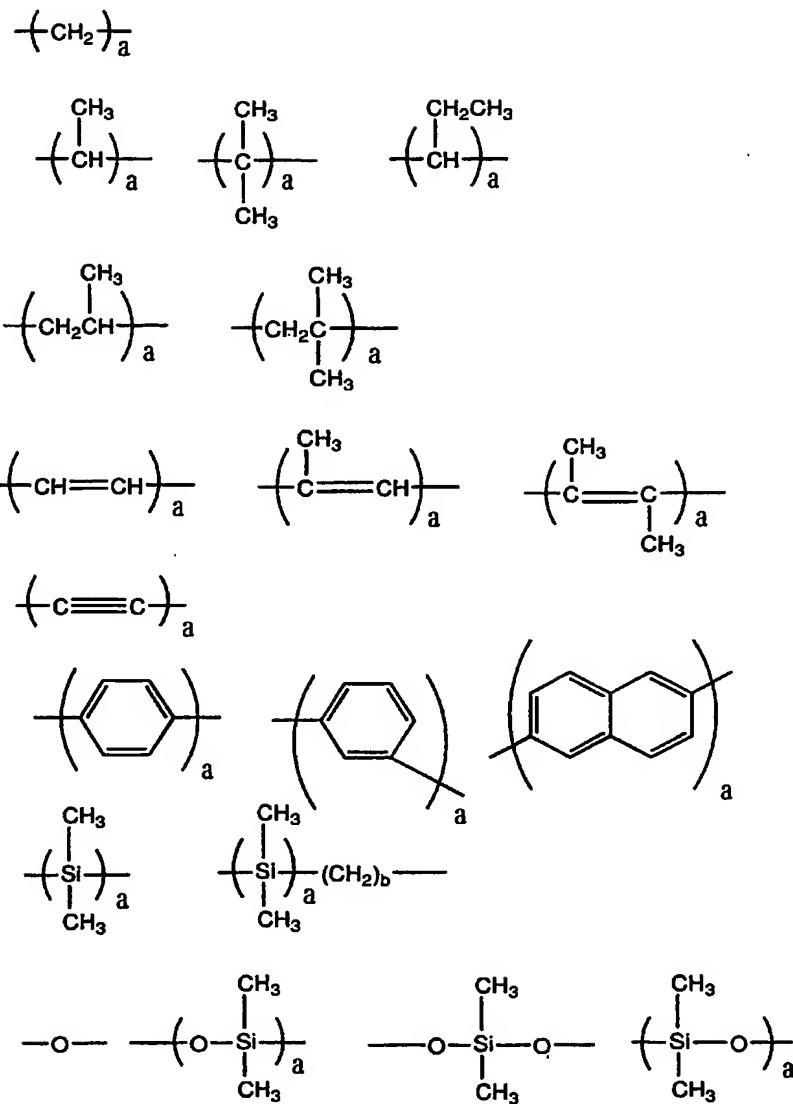


で表される化合物を好ましく例示することができる。

式(II)中、R²は、アルキレン基、ビニレン基、エチニレン基、アリレン基、または、ケイ素原子及び／または酸素原子を含む2価官能基を表す。具体的には、下記式に示す官能基を例示することができる。

【0021】

【化8】



上記式中、a 及び b は 1 以上の任意の整数を表す。

【0022】

式 (II) 中、Y は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、含フッ素アルキル基、または含フッ素アルコキシ基を表す。r は、0 または $1 \sim (m-1)$ のいずれかの整数を表すが、高密度の吸着膜を製造するためには、r が 0 の場合が好ましい。M、X 及び m は、式 (I) における意味と同じ意味を表す。

【0023】

式 (I) で表される化合物としては、式 (II) で表される化合物以外に

- (1) $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_g - \text{MY}_r \text{X}_{m-r}$
- (2) $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_s - \text{O} - (\text{CH}_2)_t - \text{MY}_r \text{X}_{m-r}$
- (3) $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_u - \text{Si}(\text{CH}_3)_2 - (\text{CH}_2)_v - \text{MY}_r \text{X}_{m-r}$
- (4) $\text{CF}_3\text{COO} - (\text{CH}_2)_w - \text{MY}_r \text{X}_{m-r}$

等の化合物を例示することができる。式中、g、s、u、v、及びwは、任意の整数を表すが、特に好ましい範囲として、gは1～25、sは0～12、tは1～20、uは0～12、vは1～20、wは1～25を例示することができ、M、Y、X、r及びmは、式 (II) における意味と同じ意味を表す。

【0024】

式 (I) で表される化合物として、具体的には、金属原子としてケイ素原子を代表して下記式で示す化合物を例示することができる。尚、加水分解性基についても、例示した官能基に限定されず他の加水分解性基を同様に用いることができる。

【0025】

【化9】

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3,$
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 $\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7-(\text{CH}=\text{CH})_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
 $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
 $\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
 $\text{CF}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
 $\text{CF}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}=\text{CH})_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_3)$

【0026】

【化10】

CF₃(CH₂)₂SiCl₃
CF₃(CF₂)₃(CH₂)₂SiCl₃
CF₃(CF₂)₅(CH₂)₂SiCl₃
CF₃(CF₂)₇(CH₂)₂SiCl₃
CF₃(CF₂)₃(CH₂)₃SiCl₃
CF₃(CF₂)₅(CH₂)₃SiCl₃
CF₃(CF₂)₇(CH₂)₃SiCl₃
CF₃(CF₂)₄O(CF₂)₂(CH₂)₂SiCl₃
CF₃(CF₂)₄O(CF₂)₂(CH₂)₃SiCl₃
CF₃(CF₂)₇(CH₂)₂O(CH₂)₃SiCl₃
CF₃(CF₂)₇CONH(CH₂)₂SiCl₃
CF₃(CF₂)₇CONH(CH₂)₃SiCl₃
CF₃(CF₂)₃O[CF(CF₃)CF(CF₃)O]₂CF(CF₃)
-CONH(CH₂)₃SiCl₃

【0027】

【化11】

CF₃(CF₂)₃(CH₂)₂Si(CH₃)Cl₂
CF₃(CF₂)₅(CH₂)₂Si(CH₃)Cl₂
CF₃(CH₂)₂Si(CH₃)Cl₂
CF₃(CF₂)₃(CH₂)₃Si(CH₃)Cl₂
CF₃(CF₂)₅(CH₂)₃Si(CH₃)Cl₂
CF₃(CF₂)₇(CH₂)₃Si(CH₃)Cl₂
CF₃(CF₂)₄(CF₂)₂(CH₂)₂Si(CH₃)Cl₂
CF₃(CF₂)₄(CF₂)₂(CH₂)₃Si(CH₃)Cl₂
CF₃(CF₂)₄(CH₂)₂O(CH₂)₃Si(CH₃)Cl₂
CF₃(CF₂)₇CONH(CH₂)₂Si(CH₃)Cl₂
CF₃(CF₂)₇CONH(CH₂)₃Si(CH₃)Cl₂
CF₃(CF₂)₃O[CF(CF₃)CF(CF₃)O]₂CF(CF₃) -
CONH(CH₂)₃Si(CH₃)Cl₂
CH₃(CH₂)₇SiCl₃

【0028】

【化12】

$\text{CH}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$
 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$
 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{NCO})_3$
 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$
 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{NCO})_3$
 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$
 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{NCO})_3$
 $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$
 $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{NCO})_3$
 $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$
 $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{NCO})_3$
 $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CF}_2)_{10}(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$
 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_{10}(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$
 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{SiCl}_3$
 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{SiCl}_3$
 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{SiCl}_3$
 $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{SiCl}_3$
 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_6\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{SiCl}_3$
 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_8\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{SiCl}_3$
 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_3\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}]_2\text{CF}(\text{CF}_3)$
 $-\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{SiCl}_3$

【0029】

本発明に用いられる金属系界面活性剤の加水分解性基を活性化させる触媒は、金属系界面活性剤の加水分解性基を活性化させ、縮合を促進させる触媒であれば、特に制限されないが、具体的には、金属酸化物、金属アルコキシド部分加水分解生成物、シラノール縮合触媒、及び酸触媒からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を例示することができる。

【0030】

シラノール縮合触媒として、カルボン酸金属塩、カルボン酸エステル金属塩、カルボン酸金属塩ポリマー、カルボン酸金属塩キレート、チタン酸エステル及びチタン酸エステルキレート等を例示することができる。

具体的には、酢酸第一スズ、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジオクテート、ジブチルスズジアセテート、ジオクチルスズジラウレート、ジオクチルスズジオクテート、ジオクチルスズジアセテート、ジオクタタン酸第一スズ、ナフテン酸鉛、ナフテン酸コバルト、2-エチルヘキセン酸鉄、ジオクチルスズビスオクチリチオグリコール酸エステル塩、ジオクチルスズマレイン酸エステル塩、ジブチルスズマレイン酸塩ポリマー、ジメチルスズメルカプトプロピオン酸塩ポリマー、ジブチルスズビスマセチルアセテート、ジオクチルスズビスマセチルラウレート、チタンテトラエトキサイド、チタンテトラブトキサイド、チタンテトライソプロポキシド、チタンビス（アセチルアセトニル）ジプロピポキサイド等を例示することができる。

【0031】

酸触媒として具体的には、塩酸、硝酸、ホウ酸、ホウフッ化水素酸等の鉱酸、酢酸、ギ酸、シュウ酸、炭酸、トリフルオロ酢酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸等の有機酸等を例示することができ、さらには、光照射によって酸を発生する光酸発生剤、具体的には、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルホスホニウムヘキサフルオロホスフェート等を例示することができる。

【0032】

本発明に用いられる金属酸化物は、特に限定されないが、チタン、ジルコニアム、アルミニウム、ケイ素、ゲルマニウム、インジウム、スズ、タンタル、亜鉛、タンクスチン、鉛からなる群から選ばれる1種の金属からなる酸化物を好ましく例示することができる。金属酸化物は、ゾル、ゲル、固体状のもの何れも使用することができる。ゲル、ゾルの製造方法は、特に限定されず、例えばシリカゾルを例にとると、珪酸ナトリウム溶液を陽イオン交換する方法、シリコンアルコキシドを加水分解する方法等を例示することができる。特に、有機溶媒中に安定

に分散しているゾルが好ましく、さらに、ゾルの粒子径が10～100nmの範囲、さらに好ましくは、10～20nmの範囲であるものが好ましい。ゾルの形状は特に限定されず、球状であっても、細長い形状であってもいずれでも用いることができる。

【0033】

具体的には、メタノールシリカゾル、IPA-ST、IPA-ST-UP、IPA-ST-ZL、NPC-ST-30、DMAC-ST、MEK-ST、MIBK-ST、XBA-ST、PMA-ST（以上、いずれも日産化学工業社製オルガノシリカゾルの商品名を表す。）等を例示することができる。

用いる金属酸化物の量は、形成される化学吸着膜に影響がない量であれば特に制限されないが、特に、金属系界面活性剤に対して触媒量用いるのが好ましく、さらに、金属系界面活性剤1モルに対して酸化物換算モル数で、0.001～1モル、さらに0.001～0.2モルの範囲で用いるのが好ましい。

【0034】

本発明に用いられる金属アルコキシド部分加水分解生成物は、金属アルコキシドを完全に加水分解した高次の構造体になる前のオリゴマーの状態で存在する物であれば、特に制限されない。

具体的には、有機溶媒中、酸、塩基、及び／または分散安定化剤の非存在下、凝集せずに安定に分散している性質を有する分散質を好ましく例示することができる。

【0035】

この場合、分散質とは、分散系中に分散している微細粒子のことをいい、具体的には、コロイド粒子等を例示することができる。また、有機溶媒は、有機物質で分散質を分散できるものであれば特に限定されず、具体的には、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール系溶媒、塩化メチレン、クロロホルム等の塩素系溶媒、ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン等の炭化水素系溶媒、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン等のエーテル系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシ

ド、N-メチルピロリドン等の非プロトン性極性溶媒、また特開平9-2084
38号公報に記載されている二酸化チタン分散体の分散媒に用いられているメチ
ルポリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペ
ンタンシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン等のシリコーン等を例示する
ことができ、後述するように、水で処理する反応を低温で行うためには、水の溶
解度が大きく、低温で凝固しない溶媒が好ましく、具体的には低級アルコール系
溶媒、エーテル系溶媒等を好ましく例示することができる。また、これらの溶媒
は1種単独で、または2種以上を混合して用いることができる。混合溶媒として
用いる場合には、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶媒と、メタノール、エタ
ノール、イソプロパノール、*t*-ブタノール等の低級アルコール溶媒系の組み合
わせが好ましく、さらに低級アルコール系溶媒としては、イソプロパノール、*t*
t-ブタノール等の2級以上のアルコール系溶媒が好ましい。その混合比は特に制
限されないが、炭化水素系溶媒と低級アルコール系溶媒を、体積比で、99/1
～1/1の範囲で用いるのが好ましい。

【0036】

この場合の酸または塩基は、凝結してきた沈殿を再び分散させる解膠剤とし
て、また、前述したように、金属アルコキシド等を加水分解、脱水縮合させてコ
ロイド粒子等の分散質を製造するための触媒として、及び生成した分散質の分散
剤として機能するものであれば特に制限されず、酸として具体的には、塩酸、硝
酸、ホウ酸、ホウフッ化水素酸等の鉱酸、酢酸、ギ酸、シュウ酸、炭酸、トリフ
ルオロ酢酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸等の有機酸等を例示す
ることができ、さらには、光照射によって酸を発生する光酸発生剤、具体的には
、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルホスホニ
ウムヘキサフルオロホスフェート等を例示することができる。また、塩基として
、トリエタノールアミン、トリエチルアミン、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4
, 0]-7-ウンデセン、アンモニア、ジメチルホルムアミド、ホスフィン等を
例示することができる。

【0037】

また、この場合の分散安定化剤とは、分散質を分散媒中になるべく安定に分散

させるために添加させる成分をいい、解膠剤、保護コロイド、界面活性剤等の凝結防止剤等を示す。このような作用を有する化合物として、具体的には、キレート性の化合物を例示することができ、分子骨格中に少なくとも1個のカルボキシル基が含まれており、金属に対して強いキレート効果を有するものが好ましく、このような化合物として、グリコール酸、グルコン酸、乳酸、酒石酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸等の多価カルボン酸、またはヒドロキシカルボン酸等を例示することができ、さらに、ピロ磷酸、トリポリ磷酸等を例示することができる。また、同じく金属原子に対して強いキレート能力を有する多座配位子化合物として、アセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸-n-プロピル、アセト酢酸-i-プロピル、アセト酢酸-n-ブチル、アセト酢酸-sec-ブチル、アセト酢酸-t-ブチル、2,4-ヘキサンジオン、2,4-ヘプタンジオン、3,5-ヘプタンジオン、2,4-オクタンジオン、2,4-ノナンジオン、5-メチル-ヘキサンジオン等を例示することができる。また、その他、脂肪族アミン系、ハイドロステアリン酸系、ポリエステルアミンとして、スルバース3000、9000、17000、20000、24000（以上、ゼネカ社製）、Disperbyk-161、-162、-163、-164（以上、ビックケミー社製）等を例示することができ、特開平9-208438号公報、特開平2000-53421号公報等に記載されているジメチルポリシロキサン・メチル（ポリシロキシアルキレン）シロキサン共重合体、トリメチルシロキシケイ酸、カルボキシ変性シリコーンオイル、アミン変性シリコーン等のシリコーン化合物等を例示することができる。

【0038】

凝集せずに安定に分散している状態とは、有機溶媒中、金属-酸素結合を有する分散質が、凝結して不均質に分離していない状態を表し、好ましくは透明で均質な状態を表す。この場合、透明とは、可視光における透過率が高い状態をいい、具体的には、分散質の濃度を酸化物換算で0.5重量%とし、石英セルの光路長を1cmとし、対象試料を有機溶媒とし、光の波長を550nmとする条件で測定した分光透過率で表して好ましくは80～100%の透過率を表す状態をいう。また、本発明の分散質の粒子径は特に限定されないが、可視光における高い

透過率を得るために、その粒子径を1～100nmの範囲とするのが好ましく、1～50nm、さらには1～10nmの範囲とするのが好ましい。

【0039】

このような分散質を構成する金属原子として具体的には、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、ケイ素、ゲルマニウム、インジウム、スズ、タンタル、亜鉛、タングステン、鉛を好ましく例示することができる。

また、本発明に用いられる金属アルコキシドとして具体的には、Si(OCH₃)₄、Si(OC₂H₅)₄、Si(OC₃H_{7-i})₄、Si(OC₄H_{9-t})₄などのケイ素アルコキサイド、Ti(OCH₃)₄、Ti(OC₂H₅)₄、Ti(OC₃H_{7-i})₄、Ti(OC₄H₉)₄などのチタンアルコキサイド、Zr(OCH₃)₄、Zr(OC₂H₅)₄、Zr(OC₃H₇)₄、Zr(OC₄H₉)₄などのジルコニウムアルコキサイド、Al(OCH₃)₄、Al(OC₂H₅)₄、Al(OC₃H_{7-i})₄、Al(OC₄H₉)₃などのアルミニウムアルコキサイド、Ge(OC₂H₅)₄などのゲルマニウムアルコキサイド、In(OCH₃)₃、In(OC₂H₅)₃、In(OC₃H_{7-i})₃、In(OC₄H₉)₃などのインジウムアルコキサイド、Sn(OCH₃)₄、Sn(OC₂H₅)₄、Sn(OC₃H_{7-i})₄、Sn(OC₄H₉)₄などのスズアルコキサイド、Ta(OCH₃)₅、Ta(OC₂H₅)₅、Ta(OC₃H_{7-i})₅、Ta(OC₄H₉)₅などのタンタルアルコキサイド、W(OCH₃)₆、W(OC₂H₅)₆、W(OC₃H_{7-i})₆、W(OC₄H₉)₆などのタングステンアルコキサイド、Zn(OC₂H₅)₂などの亜鉛アルコキサイド、Pb(OC₄H₉)₄などの鉛アルコキサイド等を例示することができる。

また、前記元素2種以上の金属アルコキシド間での反応により得られた複合アルコキシド、あるいは、1種もしくは2種以上の金属アルコキシドと1種もしくは2種以上の金属塩との反応により得られた複合アルコキシドであってもよい。さらには、これらを組み合わせて使用することも可能である。

【0040】

2種以上の金属アルコキシド間での反応により得られる複合アルコキシドとして具体的には、アルカリ金属またはアルカリ土類金属のアルコキシドと遷移金属のアルコキシドとの反応により得られた複合アルコキシドや、第3B族元素の組

合せにより得られる錯塩としての複合アルコキシドを例示することができ、より具体的には、BaTi(OR)₆、SrTi(OR)₆、BaZr(OR)₆、SrZr(OR)₆、LiNb(OR)₆、LiTa(OR)₆、および、これらの組合せ、LiVO(OR)₄、MgAl₂(OR)₈等を例示することができる。また、(RO)₃SiOAl(OR')₂、(RO)₃SiOTi(OR')₃、(RO)₃SiOZr(OR')₃、(RO)₃SiOB(OR')₂、(RO)₃SiONb(OR')₄、(RO)₃SiOTA(OR')₄等のシリコンアルコキシドとの反応物やその縮重合物をさらに例示することができる。ここで、RおよびR'は、アルキル基を示す。また、1種もしくは2種以上の金属アルコキシドと1種もしくは2種以上の金属塩との反応により得られる複合アルコキシドとして、塩化物、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩、ギ酸塩、シュウ酸塩などの金属塩とアルコキシドとの反応により得られる化合物を例示することができる。

金属アルコキシドのアルコキシ基の炭素数は特に限定されないが、含有酸化物濃度、有機物の脱離の容易さ、入手の容易さ等から、炭素数1～4がより好ましい。

【0041】

本発明に用いられる金属アルコキシドの部分加水分解生成物として、具体的には、有機溶媒中、酸、塩基、及び／または分散安定化剤の非存在下、上記例示した金属アルコキシドに対し0.5～2.0倍モル未満の水を用い、-100℃から有機溶媒還流温度範囲で加水分解して得られた部分加水分解生成物を、好ましく例示することができる。

【0042】

さらに、金属アルコキシド部分加水分解生成物の好ましい製造方法としては、

- (1) 有機溶媒中、酸、塩基、及び／または分散安定化剤の非存在下、金属アルコキシドに対し0.5～1.0倍モル未満の水を添加する、
- (2) 有機溶媒中、酸、塩基、及び／または分散安定化剤の非存在下、-20℃以下、好ましくは-50～-100℃の範囲で、金属アルコキシドに対し1.0～2.0倍モル未満の水を添加する

といういずれかの方法を例示することができる。また、上記(1)で設定した水

の量を用いて任意の温度で処理を行った後、-20℃以下の温度条件下で、水の量をさらに追加して反応を行うこともできる。

【0043】

用いる水は、中性であれば特に制限されないが純水または蒸留水を用いるのが好ましく、その量は、上記規定した範囲であれば特に制限されず、目的とする性質を有する分散質によって任意に選択することができる。

上記（1）における金属アルコキシドと水との反応は、有機溶媒中で行うこともできるが、有機溶媒を用いずに直接金属アルコキシドと水を混合することにより行うこともできる。

【0044】

金属アルコキシドと水との反応は、金属アルコキシドの有機溶媒溶液に有機溶媒で希釈した水を添加する方法、水が懸濁または溶解した有機溶媒中に、金属アルコキシド、または有機溶媒の希釈溶液を添加する方法、いずれの方法でも行うことができるが、水を後から添加する方法が好ましい。

金属アルコキシドの有機溶媒中の濃度は、急激な発熱を抑制し、攪拌が可能な流動性を有する範囲であれば特に限定されないが、通常、5～30重量%の濃度範囲で行うのが好ましい。

【0045】

上記（1）における金属アルコキシドと水との反応において、その反応温度は特に制限されず、-100～100℃の範囲で行うことができ、通常、-20℃～用いた有機溶媒または加水分解によって脱離してくるアルコールの沸点の範囲で行われる。

上記（2）における水の添加温度は、金属アルコキシドの安定性に依存するものであり、-20℃以下の温度であれば特に限定されないが、金属アルコキシドの種類によっては、金属アルコキシドへの水の添加を-50℃～-100℃の温度範囲で行うことがより好ましい。低温で水を添加し、一定時間熟成した後、室温から用いた溶媒の還流温度で加水分解、脱水縮合反応をさらに行うこともできる。

【0046】

用いる金属アルコキシド部分加水分解生成物の量は、形成される化学吸着膜に影響がない量であれば特に制限されないが、特に、金属系界面活性剤に対して触媒量用いるのが好ましく、さらに、金属系界面活性剤1モルに対して酸化物換算モル数で、0.001～1モル、さらに、0.001～0.2モルの範囲で用いるのが好ましい。

【0047】

化学吸着膜形成溶液に用いられる有機溶媒として、具体的には水を含まない炭化水素系溶媒あるいはフッ化炭素系溶媒やシリコーン系溶媒を特に好ましく例示することができ、特に沸点が100～250℃のものが使用し易い。具体的には、ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、石油ナフサ、ソルベントナフサ、石油エーテル、石油ベンジン、イソパラフィン、ノルマルパラフィン、デカリン、工業ガソリン、灯油、リグロイン、ジメチルシリコーン、フェニルシリコーン、アルキル変性シリコーン、ポリエーテルシリコーン、CB_r
2C₁C₂F₃、CC₁F₂C₂F₂CC₁₃、CC₁F₂C₂F₂CHFC₁、CF₃CF₂CHC₁₂、CF₃CB_rFCB_rF₂、CC₁F₂CC₁FCF₂CC₁₃、C₁(CF₂FC₁)₂C₁、C₁(CF₂FC₁)₂CF₂CC₁₃、C₁(CF₂FC₁)₃C₁等フロン系溶媒や、フロリナート（3M社製品）、アフルード（旭ガラス社製品）等がある。なお、これらは1種単独で用いても良いし、良く混ざるものなら2種以上を組み合わせてもよい。

【0048】

本発明に用いられる化学吸着膜製造用溶液中の金属系界面活性剤の含有量は、特に制限はないが、緻密な单分子膜を製造するためには、0.1～30重量%の範囲が好ましい。ここで形成される单分子膜は、化学吸着膜製造用溶液から製造された自己組織化膜であることを特徴とする。

また、加水分解性基を活性化させる触媒量は、金属系界面活性剤1モルに対して0.001～1.0モルの範囲が好ましい。

【0049】

本発明の化学吸着膜の製造方法は、上記した金属系界面活性剤及び触媒を含む有機溶媒溶液に、活性水素を含む基材を接触させる工程を含み、該有機溶媒溶液

中の水分量を所定量以上に保持し、同一溶液を用いて接触させる工程を2回以上繰り返すことを特徴とする。

【0050】

化学吸着膜形成溶液と上記活性水素を有する基材表面を接触させる工程は、該基材表面に該形成溶液が接触できる方法で行えば特に制限されず、具体的には、ディップ法、スピンドルコート法、スプレー法、ローラコート法、メイヤバー法、スクリーン印刷法、刷毛塗り法等を例示することができるが、中でもディップ法が特に好ましい。

【0051】

該溶液を基材表面に接触させる温度は、該溶液が安定性を有する範囲であれば、特に制限されず、例えば、室温から溶液に用いた溶媒の還流温度範囲で行うことができる。温度は、該溶液を加熱しても、また、基板そのものを加熱することによっても行うことができる。また、膜形成を促進するために、超音波を用いることもできる。基材表面に接触させる工程は、1度に長い時間行うこととも、短時間に数回に分けて行うこともできる。

【0052】

有機溶媒溶液中における水分量は、金属系界面活性剤同士が縮合し基材表面への化学吸着が阻害される、緻密な単分子膜が製造できない、有効に用いることのできる金属系界面活性剤の量を損失する、または活性化させる触媒が失活する等の問題がおきない範囲以下の量が好ましい。さらに、ディップ法により該溶液を基板に接触させる場合に、接触時間を10分間以内、好ましくは5分間以内で緻密で均質な化学吸着膜を1度にしかも該溶液が接触した基板全面に形成させるために、基板表面、または金属系界面活性剤を加水分解等の活性化させるのに十分な水分量以上が好ましい。具体的には、50 ppm以上が好ましく、また、50 ppmから有機溶媒への飽和水分量の範囲、より具体的には、50～1000 ppmの範囲が好ましい。50 ppm未満では、迅速に化学吸着膜の形成が行えず、1000 ppmより大きい場合には、金属界面活性剤等が失活するという問題がある。

尚、ここで示す水分量は、カールフィッシャー法で測定した値を示し、その方

法原理を用いた装置で測定した値であれば、測定装置については特に限定されない。

【0053】

本発明の方法は、該基板を該溶液に接触させる工程において、該溶液中の水分量を所定量以上に保持することを特徴とする。所定量とは、上記した水分量の条件を満たす量が好ましく、水分量をそのように保持することにより、接触させる工程を、液を一度の操作で交換することなく複数回繰り返し行なっても、化学吸着膜の形成を行うことができる。特に、各基板に1回の接触工程操作で、しかも、該溶液に接触した全面に緻密で均質な化学吸着膜を、短時間の接触時間で複数枚の基板上に形成させる場合に、本発明の方法を好適に用いることができる。

この場合、同一溶液とは、1回の接触工程操作を行った後その溶液を全部または一部を廃棄して新たな溶液に交換する場合を除く意味であり、後述するように、何らかの方法で水分量を所定量以上に保持した溶液は、同一溶液として含むものとする。

【0054】

本発明における水分量を所定量以上に保持する手段として具体的には、
①有機溶媒溶液に接触して水層を設ける、
②有機溶媒溶液中に、保水することができる物質を、好ましくは水を含ませた状態で共存させる、
③有機溶媒溶液を、水分を含む気体に接触させる、
④適宜水を添加する、
等を例示することができ、上記のいずれかの方法を単独で採用可能であるが、併用してもよい。

また、用いる水は、中性であれば特に制限されないが純水または蒸留水を用いるのが好ましい。また、用いる有機溶媒溶液は、無水のものでも、あらかじめ一定量の水分含むものでも構わない。

【0055】

上記①で例示した手段において、炭化水素系溶媒等の水層と分離する溶媒を用いた場合には、例えば有機溶媒層と分離した形で水層を共存させておく方法、ま

たは有機溶媒溶液を水層中に循環または通過させ分離した有機溶媒層を用いる方法等を例示することができ、低級アルコール等の水層と分離しない溶解度の大きい有機溶媒等を用いた場合には、有機溶媒は浸透しないが、水が浸透するような膜を介在させて有機溶媒溶液と水層を接触させる方法等を例示することができる。

【0056】

上記②で例示した手段において、保水することができる物質としては、有機溶媒溶液中において水を分離せずに有機溶媒溶液中に浮遊しない物質が好ましく、具体的には、吸水性高分子等の有機系保水材、ゼオライト、珪酸白土、バーミキュライト、多孔質セラミック等の無機系保水材等を例示することができるが、ゴミ等の混入が避けられる等の理由から、特にガラス纖維フィルターが特に好ましい。また、保水することのできる物質として、溶液中に水を核とするミセル分子を形成することのできる化合物、具体的には、界面活性剤等を例示することができる。また、有機溶媒への水の溶解度をあげるために親水性の溶媒を用いる方法も考えられるが、この場合の極性溶媒も便宜上保水することのできる物質として含むこととする。上記した保水することのできる物質に水分を含ませた状態で溶液中に共存させるのが好ましい。含ませる水分量は、特に制限されないが、有機溶媒溶液中で水が保水することのできる物質と分離して遊離していない状態になるまでの水分量が好ましい。また、水分を適時添加して保水できる物質に含ませることもできる。また、保水することのできる物質を、溶液と外気の界面または、外気から連続して溶液内に設けることにより、外気の湿気等を吸湿することにより、水分を溶液に補給することもできる。

【0057】

また、上記③に例示した手段において、用いる気体は、溶液中の各成分に影響を及ぼさないものであれば特に制限されず、具体的には、空気、窒素ガス、アルゴンガス等を例示することができる。気体に水分を含ませる方法として、具体的には、ガスを水中に潜らせる、ガスを水または温水表面に接触させる等の水とガスを接触させる方法、水蒸気を含むガスをそのまま用いる、または一部ガスで希釈して用いる方法等を例示することができる。また、気体を加湿する方法として

、具体的には、蒸気加湿法、水噴霧加湿法、または気化加熱法等を例示することができる。水分を含んだ気体と有機溶媒溶液を接触させる方法として、具体的には、水分を含んだ気体を有機溶媒溶液中に吹き込むまたは有機溶媒溶液表面に吹き付ける方法、水分を含んだ気体雰囲気下に有機溶媒溶液を必要に応じて攪拌しながら放置する方法、また、有機溶媒溶液を、加湿された雰囲気下に、必要に応じて攪拌して放置する方法等を例示することができる。また、加湿された雰囲気下で、基板を有機溶媒溶液に接触させる工程を行うこともできる。また、水分を含んだ気体を吹き込む方法においては、必要に応じて吹き込み装置、清浄装置、ろ過装置等を付設するのが好ましい。

【0058】

また、上記④に例示した手段において、具体的には、有機溶媒溶液中の水分量の減少を観測し、減少量に応じて水または、相溶性を有する有機溶媒もしくは同一の有機溶媒で希釈した水を適宜追加する方法、一定量の水を含有する同一組成の有機溶媒溶液を供給する方法等を例示することができる。

【0059】

上記した水を保持する手段と、基板と溶液を接触させる工程との組み合わせた本発明の方法として、具体的に、基板を浸漬させて接触させる工程を例にあげると、

- ①水分調整槽と基板浸漬槽を設け、水分調整槽で水分調整した液を基板浸漬槽に循環する方法、
- ②基板浸漬槽を複数設け、1の基板浸漬槽で基板を浸漬し、その間に他の浸漬槽において水分調製を行う方法、
- ③基板浸漬槽に直接上記した水分を保持する手段を設け、適宜、水分を補給する方法、

等を例示することができる。

【0060】

また、該溶液を基板表面に接触させた後、膜表面に付着した余分な試剤、不純物を除去するために、基板表面を洗浄する工程を設けることもできる。洗浄工程を設けることにより、より膜厚を制御することができる。洗浄方法は、表面の付

着物を除去できる方法であれば、特に制限されず、具体的には、金属系界面活性剤を溶解し得る溶媒中に基体を浸漬させる方法、真空中または、常圧下大気中に放置して蒸発させる方法、乾燥窒素ガス等の不活性ガスをプローして吹き飛ばす方法等を例示することができる。

上記洗浄工程の後、基板表面上に形成された膜を安定化するために、加熱するのが好ましい。加熱する温度は、基板、膜の安定性によって適宜選択することができる。

【0061】

本発明に用いられる有機溶媒溶液は、その水分量が化学吸着膜の形成能に影響するため、保存中においても溶液中の水分量を保持するのが好ましい。水分量を保持する手段は、前述した幾つかの方法を、同様に用いることができる。水分量が減少する原因の一つである大気中に有機溶媒とともに水分の揮散を抑制するために、密閉容器に保存するのが好ましい。

【0062】

本発明の化学吸着膜の製造方法は、基材表面の活性水素を介して何らかの相互作用で吸着して形成される薄膜の製造に用いることができるが、特に基材表面に金属-酸素結合を介して共有結合した化学吸着膜の製造に適しており、さらに、その吸着膜が単分子膜、さらに、緻密な単分子膜である場合に好適に用いることができ、また、自己組織化膜である場合に好適に用いることができる。

【0063】

そのような基材としては、表面に活性水素を含む基材であれば、特に制限はされず、特に表面に水酸基（-OH）を持つ基材が好ましく、例えば、Al、Cu若しくはステンレス等の金属、ガラス、セラミックス、紙、天然繊維、皮革その他親水性基材が挙げられる。なお、プラスチックや合成繊維のような表面に水酸基を持たない物質であれば、予め表面を酸素を含むプラズマ雰囲気中で、例えば100Wで20分程度処理若しくはコロナ処理して親水性基を導入するのが好ましい。親水性基としては、水酸基（-OH）に限らず、活性水素を有する-COOH、-CHO、=NH、-NH₂等の官能基等でも良い。もっとも、ポリアミド樹脂やポリウレタン樹脂の場合は、表面にイミノ基（-NH）が存在しており

、このイミノ基（-NH）の活性水素と化学吸着剤のアルコキシリル基等（-SiOA）とが脱アルコール反応し、シロキサン結合（-SiO-）を形成するのでとくに表面処理を必要としない。

【0064】

また、表面に活性水素を持たない基材に対して、予めSiC₁₄、SiHC₁₃、SiH₂C₁₂、C₁-（SiC₁₂O）_b-SiC₁₃（bは整数）から選ばれる少なくとも一つの化合物を接触させ、脱塩化水素反応させ、表面に活性水素を有するシリカ下地層を形成させることによって、同様に本発明の基材として用いることができる。

【0065】

以下、実施例を用いて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明の範囲は実施例に限定されるものではない。

【0066】

【実施例】

(1) 触媒の調製-1

チタンテトライソプロポキシド（日本曹達(株)製A-1：純度99%、酸化チタン換算濃度28.2重量%）12.4gを4つ口フラスコ中で、トルエン45.0gに溶解し、窒素ガス置換した後に、エタノール／液体窒素バス中で-80℃に冷却した。別に、イオン交換水1.26g（H₂O/Ti=1.6モル比）をイソプロパノール11.3gに混合後、-80～-70℃に冷却した状態で、上記4つ口フラスコ中へ攪拌しながら滴下し、加水分解を行なった。滴下中は、フラスコ内の液温を-80～-70℃に維持した。滴下終了後、30分間冷却しながら攪拌後、室温まで攪拌しながら昇温して、無色透明な酸化チタン換算濃度5重量%の部分加水分解溶液（C-1）を得た。

【0067】

(2) 触媒の調製-2

窒素ガス置換した4つ口フラスコ中で、チタンテトライソプロポキシド（日本曹達(株)製A-1）530gをトルエン1960gに溶解し、エタノール／ドライアイスバスで-15℃に冷却した。別に、イオン交換水30.4g（モル比（

$H_2O/T_i = 0.9$ をイソプロパノール 274 g に混合し、上記4つ口フラスコ中へ攪拌しながら 90 分間で滴下し、加水分解を行なった。滴下中は、フラスコ内の液温を -15 ~ -10 °C に維持した。滴下終了後、-10 °C で 30 分間、室温まで昇温後 1 時間攪拌を続け、無色透明の液体を得た。この溶液をエタノール／ドライアイスバスで -80 °C に冷却し、イオン交換水 20.3 g (モル比 $H_2O/T_i = 0.6$) とイソプロパノール 183 g の混合溶液を 90 分間で滴下、攪拌した。滴下終了後、3 時間かけて室温に戻し、この溶液を 90 ~ 100 °C で 2 時間還流し、酸化チタン換算濃度で 5 重量% の無色透明な部分加水分解溶液 (C-2) を得た。この溶液は、平均粒径が 5.6 nm でシャープな単分散性のゾルであった。

【0068】

(3) 触媒の調製-3

チタンテトライソプロポキシド (日本曹達(株)製 A-1 : 純度 99.9%、酸化チタン換算濃度 28 重量%) 17.79 g (62.6 mmol) と脱水トルエン 65.31 g を液温 18 °C、窒素ガス雾囲気下に、フラスコ中で混合攪拌し溶解した。そこへ水 1.69 g (93.9 mmol)、脱水イソプロパノール 30.42 g、脱水トルエン 30.42 g の混合物 (水の濃度は、イソプロパノールとトルエンの混合溶媒に対する水の飽和溶解度の 22 % に相当する) を液温 18 ~ 20 °C で攪拌しながら 2 時間で滴下すると淡い黄色透明のチタンイソプロポキシドの加水分解物を含むイソプロパノール - トルエン溶液が得られた。添加水量は、 $H_2O/T_i = 1.5$ モル比であった。さらに液温 18 °C で 1.5 時間攪拌すると少し黄色が強くなり、その後、2.5 時間還流すると無色の透明液となつた。溶液の酸化物濃度は 3.4 重量% であった。この溶液にトルエンを加え、酸化物濃度 1.0 重量% になるように希釈し、触媒 (C-3) を得た。

【0069】

(4) 触媒の調製-4

イソプロパノール (IPA) に分散したシリカゾル (日産化学工業製 IPA-ST-S、25 重量%) を脱水トルエンに分散し、シリカ換算濃度 1 重量% の分散液 (C-4) を得た。

【0070】**(5) 金属系界面活性剤**

化学吸着膜形成用溶液の調製用の金属界面活性剤として、下記のM-1を用いた。

M-1 : n-オクタデシルトリメトキシシラン(ODS) : G e l e s t 社製

【0071】**(6) 化学吸着膜形成用溶液の調製方法-1**

脱水トルエンにイオン交換水を加え、強く攪拌して、水分量が表1に示す所定量のトルエンを調製した。このトルエンに金属系界面活性剤M-1を最終濃度が0.5重量%になるように加え、室温で30分間攪拌した。次に、この溶液に触媒C-1～C-4を表1に示す所定量を滴下し、滴下終了後、室温で3時間攪拌して、化学吸着膜形成用溶液(SA-1～SA-10)を得た。

【0072】**(7) 化学吸着膜形成用溶液の調製方法-2**

水分量350 ppmのトルエンに金属系界面活性剤M-1を最終濃度が0.5重量%になるように加え、室温で30分間攪拌した。次に、この溶液に触媒C-1～C-4を所定量滴下し、滴下終了後、室温で3時間攪拌した。これらの溶液100gを瓶に移し、十分に水を含んだ直径3cmのガラス纖維濾紙(東洋濾紙GA-100)を瓶の底に沈ませて蓋をした。室温で2時間静置して化学吸着膜形成用溶液(SA-11～SA-14)を得た。

【0073】**(8) 化学吸着膜形成用溶液の調製方法-3**

水分量350 ppmのトルエンに化学吸着膜原料M-1を最終濃度が0.5重量%になるように加え、室温で30分間攪拌した。この溶液に触媒C-1～C-4を所定量滴下し、滴下終了後、室温で3時間攪拌した。これらの溶液100gを瓶に移し、18L/分の送風器と木下式ガラスボールフィルターをバブリング用いて、25℃で、飽和水蒸気をバブリングさせて、水分量調整した溶液(SA-15～SA-18)を得た。

【0074】

(9) 化学吸着膜形成用溶液の調製方法－4

脱水トルエンにイオン交換水を加え、強く攪拌して、水分量を100 ppmにした水溶解トルエンを調製した。この溶液に金属系界面活性剤M-1を最終濃度が0.5重量%になるように加え、室温で30分間攪拌した。この溶液に触媒C-3を表1に示す所定量滴下し、滴下終了後、室温で3時間攪拌した。これらの溶液100 gを瓶に移し、10 gのイオン交換水を加え、蓋をして25℃で乳化しないように軽く5分間攪拌し、水を飽和させた溶液(SA-19～SA-20)を得た。水は、攪拌後、下層に分離していた。

【0075】

(10) 化学吸着膜形成用溶液の調製方法－5

化学吸着膜形成用溶液の調製方法-3(触媒C-3使用)の方法でバーピング時間を調整し、水分量が250 ppmの溶液(SA-21)を得た。

【0076】

(11) 化学吸着膜形成用溶液の調製方法－6

比較例用の化学吸着膜形成用溶液(R-1～R-4)を以下のように調整した。

R-1：イオン交換水を加えない以外は化学吸着膜形成用溶液の調製方法-1と同様に調製した。

R-2～R-4：脱水トルエンにイオン交換水を加え、強く攪拌して、水分量が100、210、94 ppmであるトルエンを調製した。この溶液に化学吸着膜原料M-1を最終濃度が0.5重量%になるように加え、室温で30分間攪拌した。次に、この溶液に触媒C-2を所定量滴下し、滴下終了後、室温で3時間攪拌して調製した。

【0077】

尚、各溶媒、溶液中の水分量は、電量滴定法カールフィッシャー水分計((株)ダイアインスツルメンツ社製CA-07)により測定した結果をまとめて表1に示す。

【0078】

【表1】

化学吸着膜形成用溶液	触媒 (C)	M-1とCとの混合比率 (X) *1	水分量 (ppm)	
			処理前の水分量 *2	化学吸着膜形成用溶液中の水分量
SA-1	C-1	95: 5	1000	520
SA-2	C-1	90:10	800	480
SA-3	C-2	99: 1	700	510
SA-4	C-2	90:10	1000	485
SA-5	C-2	60:40	1000	380
SA-6	C-3	95: 5	800	450
SA-7	C-3	90:10	1000	480
SA-8	C-4	90:10	1000	390
SA-9	C-2	90:10	450	140
SA-10	C-2	90:10	320	107
SA-11	C-1	90:10	145	550
SA-12	C-2	90:10	150	560
SA-13	C-3	90:10	132	580
SA-14	C-4	90:10	110	560
SA-15	C-1	90:10	145	570
SA-16	C-2	90:10	150	580
SA-17	C-3	90:10	132	580
SA-18	C-4	90:10	110	570
SA-19	C-3	95: 5	110	540
SA-20	C-3	90:10	110	530
SA-21	C-3	90:10	-	250
R-1	C-2	90:10	7	12
R-2	C-2	90:10	100	35
R-3	C-2	90:10	210	82
R-4	C-2	90:10	94	40

*1 : X = (M-1のモル数) : (C溶液中の金属成分の金属酸化物換算モル数)

*2 : SA-1～SA-10、R-1～R-4 : トルエン中の水分量

SA-11～SA-14 : 保水シートを入れる前の溶液の水分量

SA-15～SA-18 : バーリングする前の溶液の水分量

SA-19、SA-20 : 水を加える前の溶液の水分量

【0079】

表1から、SA-1～SA-10を調製した結果から、トルエン中の水分量は、化学吸着膜形成溶液を調製した時点で、当初の半分位に減少することがわかった。その原因は、今のところ不明ではあるが、容器の壁への付着、大気への揮散等が考えられる。SA-11～SA-21を調製した結果から、後から水を添加する方法、水を含ませた保水シートを溶液中に共存させる方法や水蒸気を吹き込む方法において、水分を増やすことができる事がわかった。このことは、何ら

かの原因で水分量が減った化学吸着膜形成溶液であっても、水を含んだ保水シートを溶液に共存させる方法等の水分を保持できる手段を共存させて保存することにより、所定量以上の溶液中の水分量を確保することができ、保存後使用する場合に、新たに溶液中の水分量を調整することなく化学吸着膜形成溶液として用いることができるこことを意味しているといえる。

【0080】

(12) 化学吸着膜の形成-1

超音波洗浄およびオゾン洗浄したソーダライムガラス基板(SLG)、無アルカリガラス基板(旭硝子製AN100)およびシリコンウェーハー(Si)を、上記の化学吸着膜形成用溶液(SA-1～SA-20、R-1～R-4)中に表2に示す所定の時間浸漬後、引き上げ、トルエンで超音波洗浄した後に、60℃、10分間乾燥し、M-1の化学吸着膜(SAM-1～SAM22、RL-1～RL-4)形成を行った。

以下に示す方法にて測定した化学吸着膜の評価結果をまとめて表2に示す。

【0081】

(13) 化学吸着膜の評価

化学吸着膜の評価方法を以下に示す。

<接触角測定>

各試料の表面にマイクロシリンジから水、トルエンを $5\mu\text{l}$ を滴下した後、60秒後に、接触角測定器(エルマ(株)社製、360S型)を用いて接触角を測定した。

<膜の密着性>

得られた化学吸着膜を水中で超音波洗浄を1時間行い再度接触角を測定し、超音波洗浄前の値と比較し、同様の値を示し変化なかったものを○、接触角の低下が見られたものは×として評価した。

<XPS分析>

膜中の元素の分析は、XPS装置(Quntum 2000)(アルバックファイ(株)製)を用いた。

【0082】

【表2】

	化学吸着膜	膜形成用溶液	基板	浸漬時間	膜の接触角(°)		膜の密着性
					水	トルエン	
実施例	SAM-1	SA-1	SLG	2分	105	35	○
	SAM-2	SA-1	AN100	5分	106	36	○
	SAM-3	SA-1	Si	10分	102	33	○
	SAM-4	SA-2	SLG	2分	106	36	○
	SAM-5	SA-3	AN100	5分	104	34	○
	SAM-6	SA-4	Si	10分	105	32	○
	SAM-7	SA-5	SLG	2分	100	30	○
	SAM-8	SA-6	AN100	2分	101	32	○
	SAM-9	SA-7	Si	10分	101	31	○
	SAM-10	SA-8	SLG	5分	100	30	○
	SAM-11	SA-9	SLG	5分	101	31	○
	SAM-12	SA-10	SLG	5分	99	30	○
	SAM-13	SA-11	SLG	1分	102	32	○
	SAM-14	SA-12	AN100	2分	106	36	○
	SAM-15	SA-13	Si	5分	102	32	○
	SAM-16	SA-14	SLG	5分	100	30	○
	SAM-17	SA-15	SLG	1分	103	34	○
	SAM-18	SA-16	Si	5分	104	33	○
	SAM-19	SA-17	AN100	2分	102	32	○
	SAM-20	SA-18	SLG	5分	100	31	○
	SAM-21	SA-19	Si	5分	100	30	○
	SAM-22	SA-20	AN100	2分	107	35	○
比較例	RL-1	R-1	SLG	30分	82	13	×
	RL-2	R-2	Si	60分	73	9	×
	RL-3	R-3	SLG	5分	92	26	×
	RL-4	R-4	SLG	5分	88	19	×

【0083】

表2より、水分量が50 ppm以下では、長時間でも十分な接触角を示す化学吸着膜が得られなかった。このことは、①緻密な単分子膜を得るには、所定量以上の水分量が必要であり、②所定量以下の水分量であったとしても、水を保持する手段により水分を補給し、所定量以上の水分量に保持された溶液であれば、緻密な単分子膜を形成することができると言える。

SAM-1～SAM-22の膜をXPSで分析すると、基板以外の元素である炭素の強いピークが観測された。同時に基板の成分元素も確認されていること、装置の測定原理から、膜厚は、10ナノメーター以下であることが示唆され、また、炭素の面内分布も均一であった。比較例RL-1～RL-4の炭素含有量は、良好なSAMを形成する実施例の1/3程度以下であった。

【0084】

(14) 化学吸着膜の形成-2

温度25℃、湿度35%の条件下、SA-21溶液100g中に、オゾン洗浄した2cm×5cm角の無アルカリガラス基板を一度に10枚投入し、5分間浸漬後、引き上げ、トルエンで超音波洗浄後、10分間乾燥し、化学吸着膜を得た。この作業を20回繰り返し、溶液の中の水分量と得られた化学吸着膜の特性を評価した。また、使用した溶液に、再度、飽和水蒸気をバーリングすることにより、水分量を250ppmに調整して、同様の操作で化学吸着膜をえた。その結果をまとめて表3に示す。

【0085】

【表3】

浸漬回数	1回目	5回目	10回目	15回目	20回目	再度 バーリング
水分量 (ppm)	250	208	156	112	101	250
接触角：水(°)	107	95	92	86	83	108
接触角：トルエン(°)	35	28	23	16	12	36

【0086】

表3に示す結果より、基板を浸漬する回数がを増えるごとに、化学吸着溶液中の水は減少することがわかり、水分量の減少に伴い、得られた化学吸着膜の接触角の低下が見られた。このことは、水分量の減少に伴い、水分量が多い場合と比較して、同じ浸漬時間では、緻密な単分子膜が形成されないことを意味している。

【0087】

【発明の効果】

以上述べたように、本発明の方法を用いることで、緻密な自己組織化単分子膜を、同一溶液を用いて複数の基板上に速やかに2回以上繰り返し形成できる。このような、単分子膜は、電化製品、自動車、産業機器、鏡、眼鏡レンズ等の耐熱性、耐候性、耐摩耗性超薄膜コーティングを必要とする機器に極めて容易に適用でき、産業上の利用価値は高いといえる。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】

本発明は、安定にしかも速やかに成膜でき、不純物の少なく、緻密な化学吸着膜を形成する製造方法およびその化学吸着膜製造用溶液の保存方法を提供することを目的とする。

【解決手段】

少なくとも 1 以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤、及び特定の金属系界面活性剤の加水分解性基を活性化させる触媒を含む有機溶媒溶液中の水分量を所定量以上に保持することにより、化学吸着膜を同一溶液を用いて 2 回以上繰り返し安定にしかも速やかに形成することを特徴とする活性水素を含む基材の表面上への化学吸着膜製造方法。

認定・付加情報

特許出願の番号 特願2003-109719
受付番号 50300618436
書類名 特許願
担当官 第一担当上席 0090
作成日 平成15年 4月16日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年 4月15日

次頁無

出証特2004-3044992

特願 2003-109719

出願人履歴情報

識別番号

[000004307]

1. 変更年月日

[変更理由]

1990年 8月22日

新規登録

東京都千代田区大手町2丁目2番1号

日本曹達株式会社

住 所

氏 名